

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 6 日 (06.09.2002)

(10) 国際公開番号
PCT WO 02/068500 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 63/82 北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka (JP). 松田全央 (MATSUDA, Masaou) [JP/JP]; 〒914-0047 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 つるが工場内 Fukui (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01331
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro) [JP/JP]. 塚本健一 (TSUKAMOTO, Ken-ichi) [JP/JP]. 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi) [JP/JP]. 森山暢夫 (MORIYAMA, Nobuo) [JP/JP]. 桑田光啓 (KUWATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]. 松井義直 (MATSUI, Yoshinao) [JP/JP]. 伊藤勝也 (ITO, Katsuya) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 林 清秀 (HAYASHI, Seisyu) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYESTER, POLYESTER PRODUCED WITH THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57) Abstract: A novel polycondensation catalyst which is not an antimony compound. The polycondensation catalyst is a polymerization catalyst for polyester production which comprises an aluminum compound and a phosphorus compound having a specific structure. Also provided are a polyester produced with the polymerization catalyst; a process for producing a polyester; and a fiber, a film, and a hollow molding each made of the polyester.

(57) 要約:

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。本発明の重縮合触媒は、アルミニウム化合物と特定の構造を有するリン化合物とからなるポリエステル重合触媒である。また、本発明は、このポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル及びポリエステルの製造方法である。また、本発明はこのポリエステルからなる繊維、フィルム及び中空成形品である。

WO 02/068500 A1

明細書

ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

〔技術分野〕

本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法に関するものである。

〔背景技術〕

ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合する重縮合法等により、工業的に製造されている。

従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重合触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主

成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

なおポリエステル中の上記の異物は例えば以下のような問題を起こす。

(1) フィルム用のポリエステルにおいては、金属アンチモンの析出は、ポリエステル中の異物となり、溶融押し出し時の口金汚れの原因になるだけでなく、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。

(2) 繊維用のポリエステル中の異物は、繊維中に強度低下をもたらす異物となり、製糸時の口金汚れの原因となる。ポリエステル繊維の製造においては、主に操業性の観点から、異物の発生のないポリエステル重合触媒が求められる。

上記の問題を解決する方法として、触媒として三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局ポリエステル中のアンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

PETボトル等の透明性が要求される用途について、アンチモン触媒の有する問題点を解決する方法として、例えば特開平6-279579号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品は透明性が十分なものとはいえない。

また、特開平10-36495号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用した透明性に優れたポリエステル連続製造法が開示されている。しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなるという問題を有している。

三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する他の試みとして、例えば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルの重合後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。しかし、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。

アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触

媒活性を有しているとは言えず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間を要して重合したポリエステルは熱安定性に劣るという問題点があった。

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物を添加して十分な触媒活性を有するポリエステル重合触媒とする技術も公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、このアルカリ金属化合物を併用した触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、その結果、得られたポリエステル重合体中のアルカリ金属化合物に起因して、少なくとも以下のいずれかの問題を生じる。

- 1) 異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する。
- 2) ポリエステル重合体の耐加水分解性が低下し、また異物発生により透明性が低下する。
- 3) ポリエステル重合体の色調の不良、即ち重合体が黄色く着色する現象が発生し、フィルムや中空ボトル等に使用したときに、成形品の色調が悪化するという問題が発生する。。
- 4) 溶融して成形品を製造する際のフィルター圧が異物の目詰まりによって上昇し、生産性も低下する。

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ上記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

また、ポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触

させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上に製品のコストアップにもつながるので好ましくない。

以上のような経緯で、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、かつ上記したような問題点を有さないポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

本発明は、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする新規なポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびに該触媒を使用してポリエステルを製造する方法を提供するものである。

また、本発明は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れた新規なポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびに該触媒を使用してポリエステルを製造する方法を提供するものである。

本発明の別の目的は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、異物発生が少なく透明性にも優れ、さらには色調も優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒を提供する。

本発明はまた、前記触媒を使用した、フィルム、ボトル等の中空成形品、繊維、エンジニアリングプラスチック等の溶融成形を行う際の熱安定性、異物の発生、生産性が改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポリエステル、並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、熱酸化安定性および耐加水分解性に優れた

ポリエステルを与えるポリエステル重合触媒、熱酸化安定性および耐加水分解性に優れたポリエステル並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、前記触媒を使用して製造されたポリエステルからなる繊維、フィルム、ボトル等の成形品を提供することにある。

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物はもともと触媒活性に劣るが、アルミニウム化合物と特定の構造を有するリン化合物を共存して使用することで重合触媒として十分な活性をもつようになることを見だし本発明に到達した。本発明の重縮合触媒を用いると、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物を用いない品質に優れたポリエステルを得ることができる。

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物と特定の構造を有するリン化合物とからなるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

[発明の開示]

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。本発明の重縮合触媒は、アルミニウム化合物と特定の構造を有するリン化合物とからなるポリエステル重合触媒である。また、本発明は、このポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル及びポリエステルの製造方法である。また、本発明はこのポリエステルからなる繊維、フィルム及び中空成形品である。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム *n*-プロポキサイド、アルミニウム *iso*-プロポキサイド、アルミニウム *n*-ブトキサイド、アルミニウム *t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ *iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

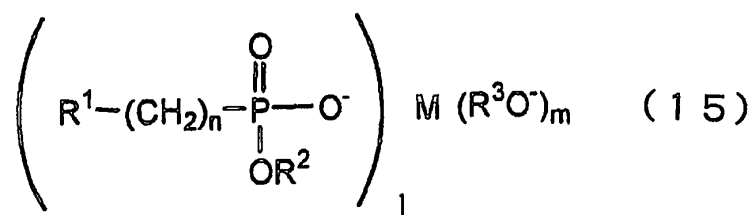
本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001~0.05モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくとも本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

本発明の重合触媒を構成する特定の構造を有するリン化合物とは、リンの金属塩化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、または、P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、または、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、または、下記一般式(22)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、あるいは、下記一般式(30)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物のことを言う。このうち、リンの金属塩化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、または、P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、または下記一般式(22)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、あるいは、下記一般式(30)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を用いると触媒活性が効果的に向上するため好ましい。

本発明の重合触媒を構成するリンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

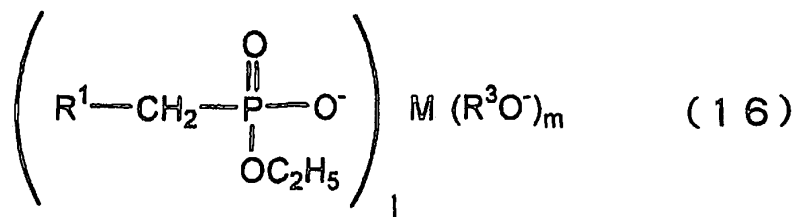
本発明の重合触媒を構成するリンの金属塩化合物としては、下記一般式(15)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。



(式(15)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 tert -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

上記一般式(15)で表される化合物の中でも、下記一般式(16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。



(式(16)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 1 は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $1+m$ は4以下である。 M は $(1+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記一般式(16)の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

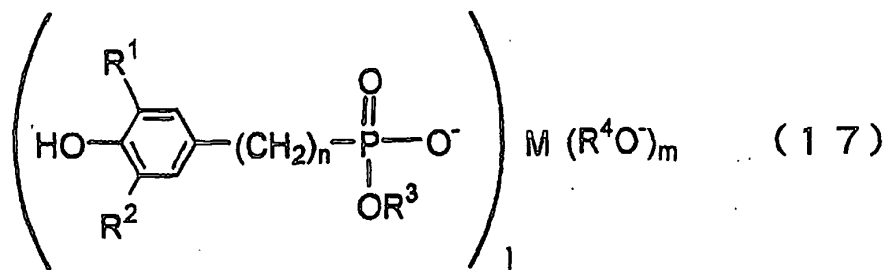
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記一般式(16)の中でも、 M が、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 Li 、 Na 、 Mg がとくに好ましい。

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム [(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム [(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム [(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス

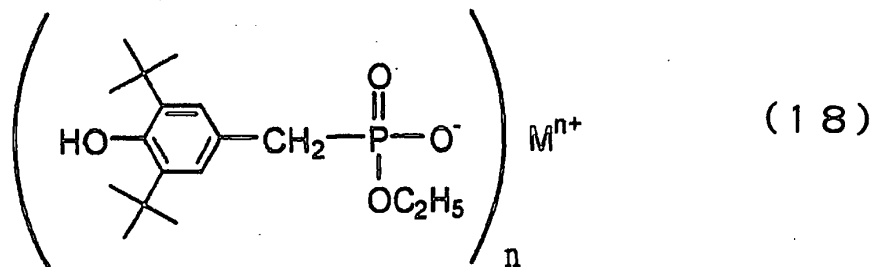
[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

本発明の重合触媒を構成する別のリンの金属塩化合物は、下記一般式(17)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものである。



(一般式(17)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。



(一般式(18)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1、2、3または4を表す。)

上記一般式(17)または(18)の中でも、 M が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

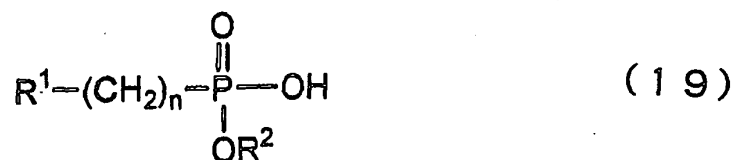
本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジ

ルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル] などが挙げられる。これらの中で、リチウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル] がとくに好ましい。

本発明の重合触媒を構成する P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内に P-OH を少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH 結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明の重合触媒を構成する P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式 (19) で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。



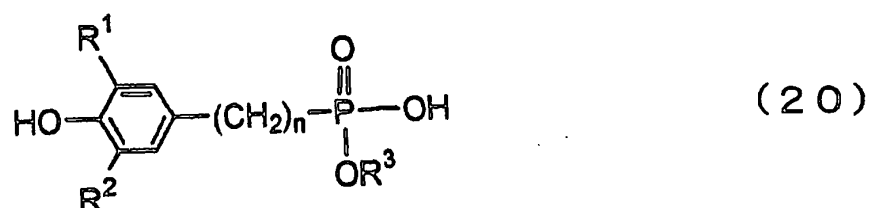
(一般式(19)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記一般式(19)の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

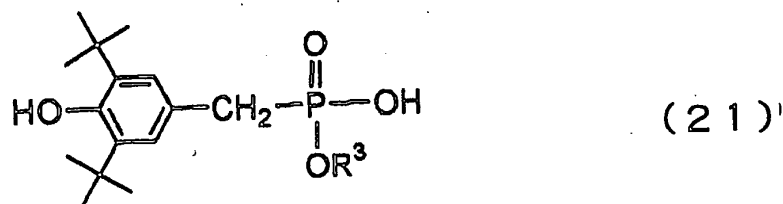
本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

また本発明の重合触媒を構成する別のリン化合物として、P-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物が挙げられる。P-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式(20)で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを言う。



(一般式(20)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(21)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。



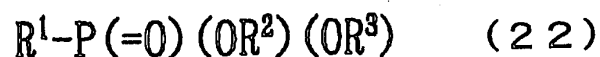
(一般式(21)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記一般式(21)の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

本発明の $\text{P}-\text{OH}$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とし

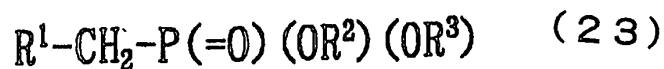
ては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

本発明の別の重合触媒を構成するリン化合物は、下記一般式(22)で表されるリン化合物である。



(一般式(22)中、 R^1 は炭素数1～50の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表し、 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(23)で表されるリン化合物を使用することが好ましい。

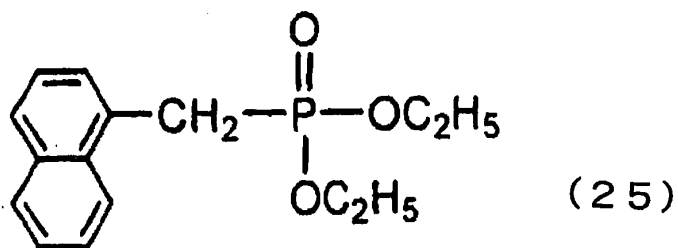
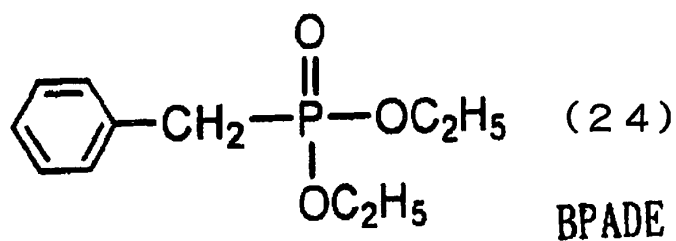


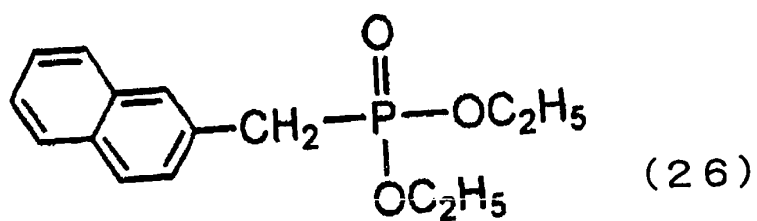
(一般式(23)中、 R^1 は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基ま

たはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1 ～ 49 の炭化水素基を表し、 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

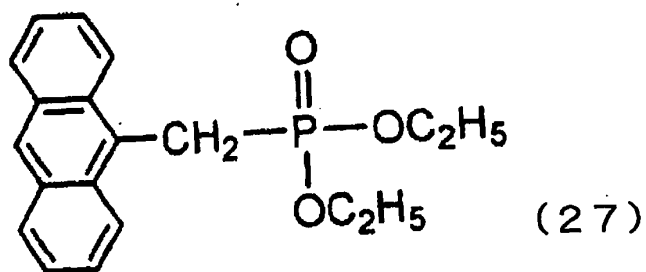
また、更に好ましくは、一般式 (23) 中の R^1, R^2, R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

上記の一般式 (23) にて表されるリン化合物としては、具体例には、下記式 (24) ～ (29) で表されるリン化合物、およびこれらのリン化合物の芳香環上にメチル基、クロロ基、あるいはアミノ基を有するものが例示される。

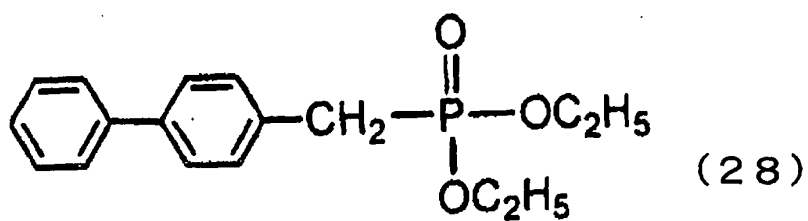




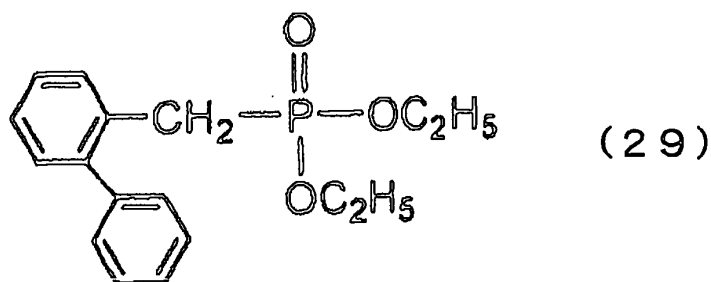
2-NMPA



AMPA



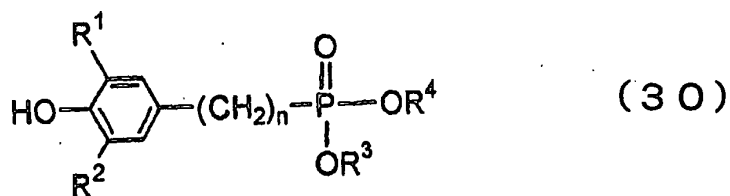
4PBPADE



2PBPADE

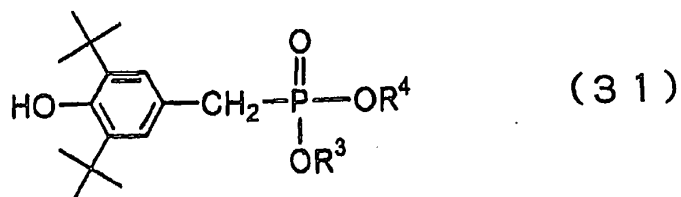
また、本発明で重縮合触媒として用いられるリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

本発明の別の重合触媒を構成するリン化合物は、下記一般式(30)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。



(上記一般式(30)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記一般式(30)の中でも、下記一般式(31)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。



(上記一般式(31)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

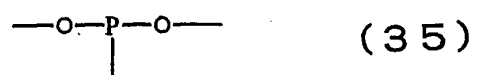
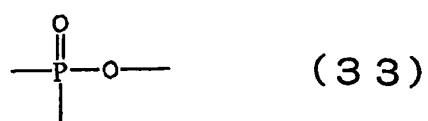
上記一般式(31)の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

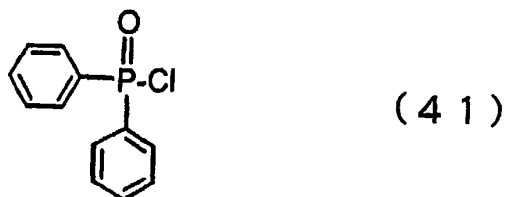
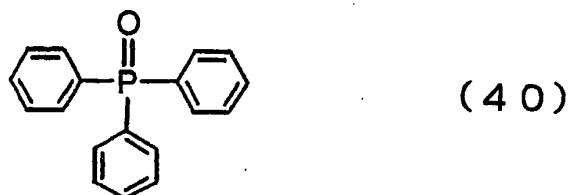
本発明の別の重合触媒を構成するリン化合物は、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物である。

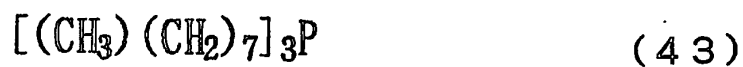
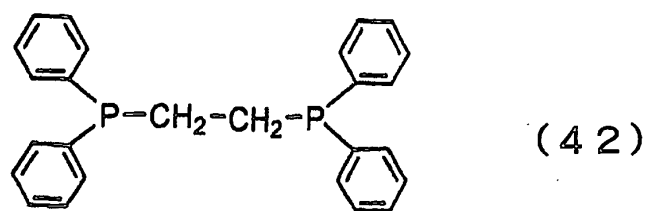
本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(32)～(37)で表される

構造を有する化合物のことを言う。



ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(38)～(43)で表される化合物を用いることが好ましい。





上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上述した様な特定の構造を有するリン化合物を使用する事により、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をする事無しに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、更に熱酸化安定性や耐加水分解性にも優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒が得られる。

上記した様な特定の構造を有するリン化合物を併用することにより、ポ

リエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があります、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では両者を両立することは困難である。

本発明によれば、上述の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用する事によりポリエステルフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維やエンジニアリングプラスチック等の熔融成形時の熱安定性が改善される。本発明のリン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても添加効果が見られず、実用的でない。また、本発明のリン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合反応を促進する効果は認められない。

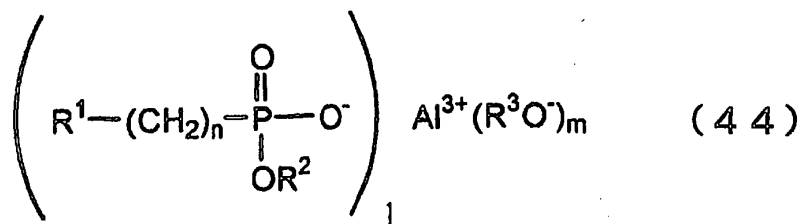
本発明の別の実施形態は、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物など

を組み合わせ使用しても良い。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

上記したリン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明の重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式(44)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。



(一般式(44)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

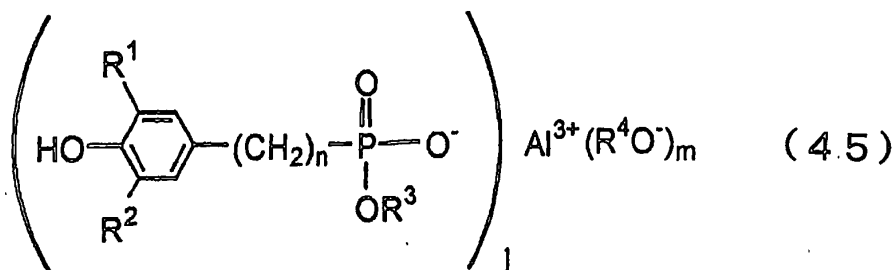
上記一般式(44)の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが

挙げられる。上記一般式(44)の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。上記の R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

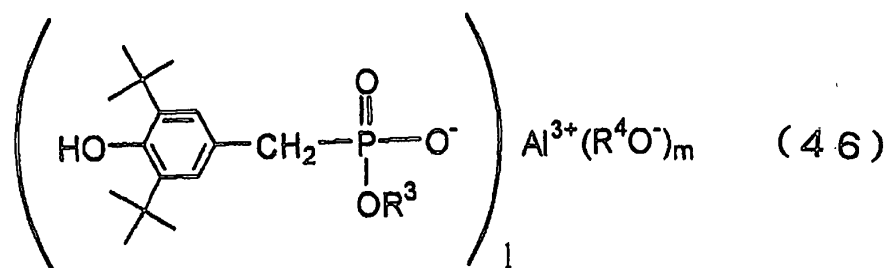
本発明の別の実施形態は、下記一般式(45)で表される特定のリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に、他のアルミニウム化合物やリン化合物などを組み合わせて使用しても良い。

本発明の重合触媒を構成する特定のリン化合物のアルミニウム塩とは、下記一般式(45)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるもののことを言う。



(一般式(4.5)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(4.6)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。



(一般式(4.6)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の

整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $1+m$ は 3 である。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

上記一般式 (46) の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。上記の R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

本発明の特定のリン化合物のアルミニウム塩としては、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

上記した様なリン化合物のアルミニウム塩を使用する事により、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をする事無しに、熔融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、更に熱酸化安定性や耐加水分解性にも優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒が得られる。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩を使用する事により、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩の使用量としては、得られるポリ

エステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 0.0001～0.1 モル％が好ましく、0.005～0.05 モル％であることがさらに好ましい。リン化合物のアルミニウム塩の添加量が 0.0001 モル％未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1 モル％を超えて添加すると得られるポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性の低下、異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分としての添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、異物や着色が低減される。

本発明のリン化合物のアルミニウム塩の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかもアルミニウム成分としての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用する事によりポリエステルフィルム、ボトル等の中空成形品、繊維やエンジニアリングプラスチック等の熔融成形時の熱安定性が改善される。

本発明のポリエステル重合触媒は、このポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート（PET）の熱安定性パラメーター（TS）が下記数式（1）を満たすことが好ましい。

$$(1) TS < 0.30$$

ただし、TSは固有粘度（[IV] i）が約 0.65 dl/g の PET 1g をガラス試験管に入れ 130℃ で 12 時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で 300℃ にて 2 時間熔融状態に維持した後の固有粘度（[IV] f）から、次式により計算される数値である。

非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジソチップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後に 100 Torr となるように窒素を封入して封管した状態である。

$$TS = 0.245 \{ [IV] f^{-1.47} - [IV] i^{-1.47} \}$$

かかる構成の触媒の使用によりフィルム、ボトル、繊維等の成形品を製造する際等の加熱熔融に対する熔融熱安定性に優れ、着色や異物の発生の

少ない成形品を与えるポリエステルが得られる。

TSは、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが特に好ましい。

また、本発明のポリエステル重合触媒は、活性パラメータ (AP) が下記数式 (2) を満たすことが好ましい。

$$(2) \text{AP (min)} < 2 \text{T (min)}$$

ただし、APは所定量の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを重ねるのに要する時間 (min) を示し、Tは三酸化アンチモンを触媒として生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%となるように添加した場合のAPである。

なお、本発明において比較の為に使用する三酸化アンチモンは、純度99%以上の三酸化アンチモンを使用する。例えば、ALDRICH製のAntimony (III) oxide、純度99.999%を使用する。

APの測定方法は、具体的には以下の通りである。

1) (BHET製造工程) テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを使用し、エステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート (BHET) 及びオリゴマーの混合物 (以下、BHET混合物という) を製造する。

2) (触媒添加工程) 上記のBHET混合物に所定量の触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌し、次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつオリゴマーの混合物の反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとする。

3) (重縮合工程) 275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行い、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度 (IV) が0.65 dl/gに到達するまで重合する。

4) 重縮合工程に要した重合時間をAP (min) とする。

これらは、バッチ式の反応装置を用いて行う。

1) (BHET製造工程) におけるBHET混合物の製造は、公知の方

法で行われる。例えば、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、0.25 MPaの加圧下に245℃にて水を系外に留去しつつエステル化反応を行うことにより製造される。

活性パラメータAPを上記範囲内とすることにより、反応速度が速く、重縮合によりポリエステルを製造する時間が短縮される。APは1.5 T以下であることがより好ましく、1.3 T以下であることがさらに好ましく、1.0 T以下であることが特に好ましい。

2) (触媒添加工程)における「所定量の触媒」とは、触媒の活性に応じて変量して使用される触媒量を意味し、活性の高い触媒では少量であり、活性の低い触媒ではその量は多くなる。触媒の使用量は、テレフタル酸のモル数に対してアルミニウム化合物として最大0.1モル%である。これ以上多く添加するとポリエステル中の残存量が多く、実用的な触媒ではなくなる。

本発明のポリエステル重合触媒は、その触媒を用いて重合したPETの熱酸化安定性パラメータ(TOS)が下記数式(3)を満たすことが好ましい。

$$(3) \text{ TOS} < 0.10$$

上記式中、TOSは熔融重合したIVが約0.65 dl/gのPETレジジンチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVから、下記計算式を用いて求められる。

$$\text{TOS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{f1}^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

[IV]_i および [IV]_{f1} はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV (dl/g) を指す。

シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方法が例示できる。

上述の構成のポリエステル重合触媒の使用により、フィルムやPETボトルのような成形品の耐熱老化性に優れたポリエステルが得られる。

TOSは、より好ましくは0.09以下、さらに好ましくは0.08以下である。

本発明のポリエステル重合触媒は、その触媒を用いて重合したPETの耐加水分解性パラメータ(HS)が下記数式(4)を満たすことが好ましい。

$$(4) HS < 0.10$$

(HSは熔融重合して得られる固有粘度が約0.65dl/g(試験前:[IV]i)のPETのチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥した後、その1gを純水100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した後の固有粘度([IV]f2)から、次式により計算される数値である。

$$HS = 0.245 \{ [IV] f2^{-1.47} - [IV] i^{-1.47} \}$$

HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的にはステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

かかる構成の触媒を使用することにより、耐加水分解性に優れた成形品を与えるポリエステル重合体を得ることができる。

HSは0.09以下であることがより好ましく、0.085以下であることが特に好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒は、その触媒を用いて重合したPETのカラーデルタb値パラメータ(Δb)が下記数式(5)を満たすことが好ましい。

$$(5) \Delta b < 4.0$$

上記式中、 Δb は所定の触媒を用いて熔融重合した固有粘度が約0.65dl/gのポリエチレンテレフタレート(PET)レジンチップを用い、色差計を使用して測定したハンターのb値から、三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のb値を引いた値を示す。ただし、三酸化アンチモンは

生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対して、アンチモン原子として0.05mol%添加する。比較の為に使用する三酸化アンチモンは、純度99%以上の三酸化アンチモンを使用する。例えば、ALDRICH製のAntimony (III) oxide、純度99.999%を使用する。

かかる構成により、さらに熔融成形品の色調が良好となるポリエステルを与える触媒となる。Δb値は、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

本発明において、TS、TOS、HSを測定するために使用するPETレジンチップは、上記1)～3)の工程を経た後、熔融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジンチップの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジンチップを使用する。またカラー測定用のレジンチップは、上記1)～3)の工程を経た後、熔融状態からの急冷によって作製された実質的に非晶のものを使用する。実質的に非晶のレジンチップを得る方法としては、例えば、熔融重合後反応系からポリマーを取り出す際に、反応系の吐出口からポリマーを吐出させた直後に冷水にて急冷し、その後十分な時間冷水中で保持した後チップ状にカットして得る方法などが例示できる。このようにして得られたレジンチップは外觀上、結晶化による白化は認められず透明なものが得られる。このようにして得られたレジンチップは、約一昼夜室温にて濾紙等の上で風乾した後、カラー測定に使用される。上述の操作の後も、レジンチップは外觀上、結晶化による白化は認められず透明なままである。なお、カラー測定用のレジンチップには二酸化チタン等の外觀に影響を及ぼす添加剤は一切使用しない。カラー測定用に用いるレジンチップの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジンチップを使用する。

また本発明のポリエステル重合触媒は、上記した数式(1)～(5)のうち2つ以上を同時に満足することは好ましい態様である。

本発明のポリエステル重合触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。

また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにそれらの化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときはそれに起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性、透明性、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性などが悪化する。さらには繊維やフィルム等の熔融成形品の色調が悪化する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性、熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。

本発明において、重合触媒としてアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M（モル％）は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル％未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モル％であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル％であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル％である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。また、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル％以上になると熱安定性の低下、異物

発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あ

るいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒には、さらに、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加する事が好ましい態様である。より好ましくは5ppm未満であり、さらに好ましくは3ppm以下である。

コバルト化合物はそれ自体ある程度の重合活性を有していることは知られているが、前述のように十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると得られるポリエステル重合体の明るさの低下や熱安定性の低下が起こる。本発明によれば得られるポリエステルは、色調並びに熱安定性が良好であるが、コバルト化合物を上記のような少量で添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステルの明るさの低下を起こすことなく着色をさらに効果的に消去できる。なお本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であっても構わなく、重合反応終了後から成形時までのどの段階であってもかまわない。

コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことがで

きる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。固相重合前の結晶化促進のため、熔融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。熔融重縮合反応も1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

以下にはポリエチレンテレフタレート为例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02~1.5、モル好ましくは1.03~1.4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

エステル化反応は、1~3個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240~270℃、好ましくは245~265℃、圧力は0.2~3 kg/cm²G、好ましくは0.5~2 kg/cm²Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250~290℃好

ましくは255～275℃であり、圧力は通常0～1.5 kg/cm²G、好ましくは0～1.3 kg/cm²Gである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下を実施してもよい。

また、トリエチルアミン、トリー-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化トラー-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準（全ジオール成分に対して5モル%以下）に保持できるので好ましい。

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～1.6モル、好ましくは1.2～1.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～250℃、好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd,

Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20 Torr、好ましくは200～30 Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0.1 Torr、好ましくは5～0.5 Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段階目の反応条件と最終段階目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

また、低フレーバー飲料やミネラルウォーター用耐熱中空成形体のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量を要求される場合は、このようにして得られた熔融重縮合されたポリエステルは固相重合される。前記のポリエステルを従来公知の方法によって固相重合する。まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100～210℃の温度で1～5時間加熱して予備結晶化される。次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に190～230℃の温度で1～30時間の固相重合を行う。

本発明の触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒

活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

本発明の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することが出来る。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

本発明の重合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、本発明の重合触媒の構成成分を予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、本発明の重合触媒の構成成分を同じ添加時期に重合系に添加してもよいし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。

本発明の重合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として 50ppm 以下の量で添加可能である。より好ましくは 30ppm 以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を 50ppm より多くすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

チタン化合物としては重合して得られるポリマーに対して 10ppm 以下の範囲で添加する事が可能である。より好ましくは 5ppm 以下、さらに好ましくは 2ppm 以下の量で添加することである。チタンの添加量を 10ppm より多くすると得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲル

マニウム原子として 20ppm 以下の量で添加することが可能である。より好ましくは 10ppm 以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を 20ppm より多くするとコスト的に不利となるため好ましくない。

本発明の重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物を 1 種又は 2 種以上使用できる。

本発明で用いられるアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物は特に限定はない。

具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。

また、チタン化合物としてはテトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蔞酸チタン等が挙げられ、これらのうちテトラ-*n*-ブトキシチタネートが好ましい。

そしてゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

また、スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキサイド、トリエチルスズヒドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性

誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコ

ール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジオール、1、3-シクロヘキサジオール、1、4-シクロヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジメタノール、1、3-シクロヘキサジメタノール、1、4-シクロヘキサジメタノール、1、4-シクロヘキサジエタノール、1、10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4、4'-ジヒドロキシビスフェノール、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2、5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、

ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

本発明に用いられるポリエステルの好ましい一例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、より好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を80モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステルである。

また本発明に用いられるポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、より好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を80モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステルである。

また本発明に用いられるポリエステルの好ましいその他の例としては、プロピレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、プロピレンナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、1,

4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、ブチレンナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、またはブチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルである。

また、本発明のポリエステルには公知のリン化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9,10-ジヒドロ-10-オキサー(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

本発明のポリエステルの構成成分として、ポリエステルの繊維として使用した場合の染色性改善のために、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン酸を共重合成分とすることは好ましい態様である。

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体の使用が好ましい。

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルの構成する酸性分に対して、0.3~10.0モル%が好ましく、より好ましくは0.80~5.0モル%である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると繊維とした場合、製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート含有化合物を2.0モル%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染化モノマーを選択することで

金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステル成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは常法の熔融紡糸法により繊維を製造することが可能であり、紡糸・延伸を2ステップで行う方法及び1ステップで行う方法が採用できる。さらに、捲縮付与、熱セットやカット工程を備えたステープルの製造方法やモノフィラメントなど公知の繊維製造方法がすべて適用できるものである。

また得られた繊維は異型断面系、中空断面系、複合繊維、原着系等の種々繊維構造となすことができ、糸加工においても例えば混織、混紡、等の公

知の手段を採用することができる。

更に上記ポリエステル繊維は織編物或いは不織布、等の繊維構造体となすことができる。

そして上記ポリエステル繊維は、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとん綿、ファイバーフィル等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等の抗張力線、土木・建築資材、エアバッグ等の車輛用資材、等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、ネット、短繊維不織布、長繊維不織布用、等の各種繊維用途に使用することができる。

本発明のポリエステル樹脂は、中空成形体として好適に用いられる。

中空成形体としては、ミネラルウォーター、ジュース、ワインやウイスキー等の飲料容器、ほ乳瓶、瓶詰め食品容器、整髪料や化粧品等の容器、住居および食器用洗剤容器等が挙げられる。

これらの中でも、ポリエステルの持つ衛生性及び強度、耐溶剤性を活かした耐圧容器、耐熱耐圧容器、耐アルコール容器として各種飲料用に特に好適である。

中空成形体の製造は、熔融重合や固相重合によって得られたポリエステルチップを真空乾燥法等によって乾燥後、押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって成形する方法や、熔融重合後の熔融体を熔融状態のまま成型機に導入して成形する直接成形方法により、有底の予備成形体を得る。さらに、この予備成形体を延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形、押出ブロー成形などのブロー成型法により最終的な中空成形体が得られる。もちろん、上記の押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって得られた成形体を最終的な中空容器とすることもできる。

このような中空成形体の製造の際には、製造工程で発生した廃棄樹脂や市場から回収されたポリエステル樹脂を混合することもできる。このようなリサイクル樹脂であっても、本発明のポリエステル樹脂は劣化が少なく、高品質の中空成型品を得ることができる。

さらには、このような容器は、中間層にポリビニルアルコールやポリメ

タキシリレンジアミンアジペートなどのガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。また、蒸着やCVD（ケミカルベーパーデポジット）等の方法を用いて、容器の内外をアルミニウムなどの金属やダイヤモンド状カーボンの層で被覆することも可能である。

なお、中空成形体の口栓部等の結晶性を上げるため、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加することもできる。

また、本発明のポリエステル樹脂は押し出し機からシート状物に押し出し、シートとすることもできる。このようなシートは、真空成形や圧空成形、型押し等により加工し、食品や雑貨用のトレイや容器、カップ、ブリスターパック、電子部品のキャリアテープ、電子部品配送用トレイとして用いる。また、シートは各種カードとして利用することもできる。

これら、シートの場合でも、上述のような中間層にガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。

また、同様にリサイクル樹脂を混合することもできる。さらには、結晶性の耐熱性容器とすることを目的に、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加し、結晶性を高めることできる。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、フィルムに用いることができる。その方法は、ポリエステルの溶融押出しし、ターダイスより冷却回転ロール上にシート状に成型し、未延伸シートを作成する。この際、例えば特公平6-39521号公報、特公平6-45175号公報に記載の技術を適用することにより、高速製膜性が可能となる。また、複数の押出し機を用い、コア層、スキン層に各種機能を分担させ、共押出し法により積層フィルムとしても良い。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、配向ポリエステルフィルムに用いることができる。配向ポリエステルフィルムは、公知の方法を用いて、ポリエステルのガラス転移温度以上結晶化温度未満で、少なくとも一軸方向に1.1～6倍に延伸することにより得る

ことができる。

例えば、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する場合、縦方向または横方向に一軸延伸を行い、次いで直交方向に延伸する逐次二軸延伸方法、縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸する方法、さらに同時二軸延伸する際の駆動方法としてリニアモーターを用いる方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法な、同一方向に数回に分けて延伸する多段延伸方法を採用することができる。

さらに、延伸終了後、フィルムの熱収縮率を低減させるために、(融点 -50°C) \sim 融点未満の温度で30秒以内、好ましくは10秒以内で熱固定処理を行い、0.5 \sim 10%の縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが好ましい。

得られた配向ポリエステルフィルムは、厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である。 $1\mu\text{m}$ 以下では腰が無く取り扱いが困難である。また $1000\mu\text{m}$ を超えると硬すぎて取り扱いが困難である。

また、接着性、離型性、制電性、赤外線吸収性、抗菌性、耐擦り傷性、などの各種機能を付与するために、配向ポリエステルフィルム表面にコーティング法により高分子樹脂を被覆してもよい。また、被覆層にのみ無機及び／又は有機粒子を含有させて、易滑高透明ポリエステルフィルムとしてもよい。さらに、無機蒸着層を設け酸素、水、オリゴマーなどの各種バリア機能を付与したり、スパッタリング法などで導電層を設け導電性を付与することもできる。

また、配向ポリエステルフィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために、ポリエステルの重合工程で、無機及び／又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加して、フィルム表面に凹凸を形成させてもよい。

本発明の配向ポリエステルフィルムは、好ましくは帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、

壁紙用、OHPフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用、タッチパネル用、マスキングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護（TAC）用、プロテクトフィルム用、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、導電性フィルム用、セパレータ用、紫外線防止用、バックグラインドテープ用などに用いられる。

帯電防止用フィルムとしては、例えば特許第2952677号公報、特開平6-184337号公報に記載の技術を用いることができる。易接着性フィルムとしては、例えば特公平07-108563、特開平10-235820、特開平11-323271号公報に、カード用としては例えば特開平10-171956、特開平11-010815号公報に記載の技術を本発明のフィルムに適用できる。ダミー缶用としては例えば特開平10-101103号公報に記載のシート状筒体の替わりに、本発明のフィルム上に意匠を印刷し筒状、半筒状にしたものを用いることができる。建材用、建材用化粧版、化粧材用としては、例えば特開平05-200927号公報に記載の基材シート、特開平07-314630号公報に記載の透明シートとして本発明のフィルムを用いることができる。OHP用（オーバーヘッドプロジェクタ用）としては特開平06-297831号公報に記載の透明樹脂シート、特開平08-305065号公報に記載の透明高分子合成樹脂フィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。インクジェット記録用としては、例えば特開平05-032037号公報に記載の透明基材として本発明のフィルムを用いることができる。昇華転写記録用としては例えば特開2000-025349号公報に記載の透明なフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。レーザービームプリンタ用、電子写真記録用としては例えば特開平05-088400号公報に記載のプラスチックフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。熱

転写記録用としては例えば特開平07-032754号公報に感熱記録用としては特開平11-034503号公報にそれぞれ記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。プリント基板用としては例えば特開平06-326453号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。メンブレンスイッチ用としては例えば特開平05-234459号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。光学フィルタ（熱線フィルタ、プラズマディスプレイ用）としては、例えば特開平11-231126号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。透明導電性フィルム、タッチパネル用としては例えば特開平11-224539号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。マスキングフィルム用としては、例えば特開平05-273737号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真製版用としては例えば特開平05-057844号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真用ネガフィルムとしては例えば特開平06-167768号公報の段落番号（0123）に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。位相差フィルム用としては例えば特開2000-162419号公報に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。セパレータ用としては、例えば特開平11-209711号公報の段落番号（0012）に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。紫外線防止用としては例えば特開平10-329291号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。農業用フィルムとしては、特開平10-166534号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明のフィルムを適用することにより得ることができる。粘着シートとしては例えば特開平06-122856号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明の配向ポリエステルフィルムを適用することにより得られる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例において用いた評価方法を以下に説明する。

〔評価方法〕

(1) 固有粘度 (IV)

ポリエステルを、フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4 (重量比) 混合溶媒を使用して溶解し、温度 30℃で測定した。

(2) 酸価

ポリエステル 0.1 g をベンジルアルコール 10 ml に加熱溶解した後、0.1 N の NaOH のメタノール / ベンジルアルコール = 1 / 9 の溶液を使用して滴定して求めた。

(3) ジエチレングリコール含量 (DEG)

ポリエステル 0.1 g をメタノール 2 ml 中で 250℃で加熱分解した後、ガスクロマトグラフィーにより定量して求めた。

(4) 示差走査熱量分析 (DSC)

T A インスツルメンツ社製 DSC 2920 を用いて測定した。ポリエステル 10.0mg をアルミパンに入れ、50℃ / 分の昇温速度で 280℃まで加熱し、280℃に達してから 1 分間保持した後即座に、液体窒素中でクエンチした。その後、室温から 20℃ / 分の昇温速度で 300℃まで昇温し、昇温時結晶化温度 T_{c1} ならびに融点 T_m を求めた。300℃に達してから 2 分間保持した後に、10℃ / 分で降温し、降温時結晶化温度 T_{c2} を求めた。 T_{c1} 、 T_m 、 T_{c2} はそれぞれのピークの極大部分の温度とした。

(5) 色相

溶融重合で所定の攪拌トルクに到達した時点でオートクレーブに窒素を導入し常圧に戻し重縮合反応を停止した。その後、微加圧下ポリマーを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後約 20 秒間冷水中で保持した後カッティングして長さ約 3 mm、直径約 2 mm のシリンダー形状のレジ

ンチップを得た。このようにして得られたレジンチップを、約一昼夜室温にて濾紙の上で風乾した後、カラー測定に使用した。カラー測定は、熔融重合して得られたIVが約0.65 dl/gのPETレジンチップを用い、色差計（東京電色（株）製 MODEL TC-1500MC-88）を使用して、ハンターのL値、a値、b値として測定した。

（6）熱安定性パラメータ（TS）

熔融重合したIVが約0.65 dl/g（熔融試験前； $[IV]_i$ ）のPETレジンチップ1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後100mmHgの窒素を封入して封管し、300℃の塩バスに浸漬して2時間熔融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉碎して真空乾燥し、IV（熔融試験後； $[IV]_{f2}$ ）を測定し、下記計算式を用いて求めた。式は、既報（上山ら：日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年）から引用した。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

（7）熱酸化安定性パラメータ（TOS）

熔融重合したIVが約0.65 dl/gのPETレジンチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥したもの300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230℃の塩バスに浸漬して15分間加熱した後のIVを測定し、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_{f1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV（dl/g）を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル（米国スペックス社製6750型）を用いて行った。専用セルに約2gのレジンチップと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、その後、RATE10（インパクターが1秒間に約20回前後する）で5分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(8) 耐加水分解性パラメータ (HS)

熔融重合して得られた固有粘度が約 0.65 dl/g (試験前; $[\text{IV}]_1$) の PET レジンチップを上記 7) と同様に冷凍粉碎して 20 メッシュ以下の粉末にしそれを 130°C で 12 時間真空乾燥した。加水分解試験はミニカラー装置 ((株) テクサム技研製 TypeMC12.ELB) を用いて行った。上記粉末 1 g を純水 100 ml と共に専用ステンレスビーカーに入れてさらに専用の攪拌翼を入れ、密閉系にして、ミニカラー装置にセットし 130°C に加熱、加圧した条件下に 6 時間攪拌した。試験後の PET をガラスフィルターで濾取し、真空乾燥した後 IV を測定し ($[\text{IV}]_{t2}$)、以下の式により耐加水分解性パラメータ (HS) を求めた。

$$\text{HS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{t2}^{-1.47} - [\text{IV}]_1^{-1.47} \}$$

(9) 合成した化合物の ^1H -NMR 測定

化合物を CDCl_3 または DMSO-d_6 に溶解させ、室温下で Varian GEMINI-200 を使って測定した。

(10) 合成した化合物の融点測定

化合物をカバーガラス上にのせ、Yanaco MICRO MELTING POINT APPARATUS を使って 1°C/min の昇温速度で測定した。

(11) 合成した化合物の元素分析

リンの分析は、PET レジンチップを湿式分解後、モリブデンブルー比色法により行った。その他の金属は、灰化/酸溶解後、高周波プラズマ発光分析および原子吸光分析により行った。

(12) フィルムの製膜 (実施例 30~32 以外)

各実施例および比較例において、熔融試験前の PET レジンチップを 135°C で 6 時間真空乾燥した。その後、押し出し機に供給し、 280°C でシート状に熔融押し出しして、表面温度 20°C に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ $1400 \mu\text{m}$ のキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで 100°C に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に 3.5 倍延伸して一軸配向 PET フィルムを得た。引き続いて、テンターで、12

0℃で幅方向に4.0倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260℃、0.5秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに200℃で23秒間3%の弛緩処理をし、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。

(13) 回収ペレットの作成

上記方法で得られたPETフィルムを短冊状に裁断し、真空乾燥後、押出機に投入し、温度設定280℃で熔融樹脂を径5mmのノズルから押し出した後、水で冷却、切断することによって回収ペレットを得た。

(14) 回収ペレットによるフィルムの製膜

熔融試験前のPETレジンチップと前述の回収ペレットを50:50の重量比で混合し、135℃で6時間真空乾燥した。その後、押し出し機に供給し、280℃でシート状に熔融押し出しして、表面温度20℃に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ1400μmのキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。続いて、テンターで、120℃で幅方向に4.0倍に延伸し、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。

(15) フィルム熱安定性

得られたフィルムの外観を目視で観察し、ランク分けを行った。

◎：着色がない

○：わずかに着色している

△：着色している

×：著しく着色している

(16) フィルム耐熱老化性

上記(12)の方法で得られたフィルムを、長さ10cm、幅5cmの試験片に切り出し、試験片をギャー式熱風乾燥機を用いて200℃、100時間処理した後のフィルムを長さ方向に引っ張ったときの切れやすさにより評価した。

○：強度が十分高く、切れにくい

△：強度がやや低下し、少し切れやすい

×：強度が低下し、切れやすい

(17) フィルム耐水性

上記(12)の方法で得られたフィルムを、長さ8cm、幅4cmの試験片に切り出し、試験片を沸水中で5日間煮沸した。煮沸後のフィルムを長さ方向に引っ張ったときの切れやすさから、ランク分けを行った。

○：強度が十分高く、切れにくい

△：強度がやや低下し、少し切れやすい

×：強度が低下し、切れやすい

(18) ヘイズ（霞度％）

下記(19)の成形体（肉厚5mm）および(20)の中空成形体の胴部（肉厚約0.45mm）より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定。

(19) 段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製M-150C（DM）射出成型機により、シリンダー温度290℃において、10℃の水で冷却した段付平板金型（表面温度約22℃）を用い成形する。得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートを階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。5mm厚みのプレートはヘイズ（霞度％）測定に使用する。

(20) 中空成形体の成形

ポリエステルを脱湿窒素を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製M-150C（DM）射出成型機により樹脂温度295℃、金型温度20℃でプリフォームを成形した。このプリフォームをコーポプラスト社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて、ブロー圧20kg/cm²で20℃の金型内で二軸延伸ブロー成形し、2000ccの中空成形体（胴部は円形）を得た。

(21) 中空成形体の成形時の耐熱性

a) 中空成形体からの粉碎回収品の作成

前記(20)で成形したプリフォームを粉碎し、微粉を除去した粉碎回収品を得た。

b) 回収品を混入した中空成形体の成形

重縮合工程から得られたPETレジenchippと前記の粉碎回収品を80:20の重量比で混合し、脱湿窒素を用いた乾燥機で約150℃で乾燥し、各機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度295℃、金型温度20℃でプリフォームを成形した。このプリフォームを再度a)の工程で粉碎処理し、重縮合工程から得られたPETレジenchippと80:20の重量比で混合し、同様にしてプリフォームを成形した。この操作を合計5回繰返す。

c) 耐熱性評価

b)で得られたプリフォームの固有粘度(IV)の保持率および目視による着色の程度より評価する。

固有粘度の保持率は次の式により求めた。

保持率 = {前記(6b)の成形を5回繰返した後のプリフォームのIV / 重縮合後のチップIV} × 100

(22) シート状物の成形時の耐熱性

a) シート状物からの回収品の作成

ポリエステルチップを脱湿窒素を用いた乾燥機で乾燥し、40mmφの熔融押出成型機により樹脂温度295℃で熔融して、Tダイより押出して、厚み0.5mmの未延伸シートを得た。このシートを切片状に切断して回収品を得た。

b) 回収品を混入したシートの押出成形

重縮合工程から得られたレジenchippと前記の回収品を70:30の重量比で混合し、脱湿窒素を用いた乾燥機で約150℃で乾燥し、前記の熔融押出機により樹脂温度295℃で熔融し、前記と同様のシートを得た。このシートを再度a)の工程で切断処理し、重縮合工程から得られたレジenchippと70:30の重量比で混合し、同様にしてシートを押出成形した。この操作を合計5回繰返す。

c) 耐熱性評価

b) で得られたシートの固有粘度 (IV) の保持率および目視による着色の程度より評価する。

固有粘度の保持率は次の式により求めた。

保持率 = {前記 (7b) の押出成形を 5 回繰返した後のシートの IV / 重縮合後のチップ IV} × 100

(実施例 1)

(リン化合物の合成例)

上述の式 (25) で表されるリン化合物 (NMPA) の合成

1. O-Ethyl(1-naphtyl)methylphosphonate (NMPA) の合成

窒素雰囲気下、亜リン酸トリエチル 8.31g(50mmol) と 1-クロロメチルナフタレン 8.83g(50mmol) の混合物を 200℃ (外温) でガス (C₂H₅Cl) の発生が終わるまで約 30 分間加熱した。室温まで冷却後、無色の油状液体である NMPA を 10.38g (粗収率 75%) 得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.151(6H, t), 3.641(2H, d), 3.948(4H, m), 7.381-7.579(4H, m), 7.749-7.867(2H, m), 8.088-8.133(1H, m)

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、上述の NMPA の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して NMPA として 0.03mol% 添加し、0.25Mpa の加圧下 245℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 130 分間行いエステル化率が 95% のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエ

チレンテレフタレート of IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて各種物性の測定ならびに試験を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性を評価した結果を表 3 に示す。

本触媒は、触媒活性が比較的高く、この触媒を使用して得られた PET は TS、TOS および HS に優れ、熱安定性、耐熱老化性、および耐水性に優れたフィルムが得られる。

(実施例 2)

実施例 1 と同様の操作を行い BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として $0.015\text{mol}\%$ と酢酸マグネシウム四水和物の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として $0.01\text{mol}\%$ 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275°C 、 0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレート

を常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて各種物性の測定ならびに試験を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性を評価した結果を表 3 に示す。

す。

本触媒は、触媒活性が高く、これを使用して得られた PET は TS、TOS および HS に優れ、熱安定性、耐熱老化性、および耐水性に優れたフィルムが得られる。

(実施例 3)

NMPA のエチレングリコール溶液を加えないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol%と、上述の NMPA の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して NMPA として 0.02mol%と、酢酸リチウム二水和物の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として 0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて各種物性の測定ならびに試験を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

上記溶融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性を評価した結果を表 3 に示す。

本触媒は、触媒活性が比較的高く、これを使用して得られた PET は TS および TOS に優れ、熱安定性と耐熱老化性に優れたフィルムが得られる。本触媒を使用して得られた PET は HS に若干劣り、フィルムの耐水性が少し劣るが、実用上は問題なく使用できるフィルムが得られる。

(実施例 4)

NMPA のエチレングリコール溶液を添加する代わりに、上述の式 (24) で

表される BPADE (東京化成工業 (株) 製、純度 98%以上) の 10g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対して BPADE として 0.03mol%と、酢酸マグネシウム四水和物の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として 0.01mol%添加したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて各種物性の測定ならびに試験を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性を評価した結果を表 3 に示す。

本触媒は、触媒活性に若干劣るものの、これを使用して得られた PET は TS および HS に優れ、熱安定性と耐水性に優れたフィルムが得られる。本触媒を使用して得られた PET は TOS に若干劣り、フィルムの耐熱老化性が少し劣るが、実用上は問題なく使用できるフィルムが得られる。

(比較例 1)

NMPA のエチレングリコール溶液を加えないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、

0.1Torr で重縮合反応を行った。180 分間以上重合を行ったが、IV が 0.65dlg^{-1} まで到達しなかった。

(比較例 2)

NMPA のエチレングリコール溶液を加えないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として $0.015\text{mol}\%$ と酢酸コバルト (II) 四水和物の 20g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してコバルト原子として $0.005\text{mol}\%$ 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275°C 、 0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート (PET) の IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて各種物性の測定ならびに試験を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

上記溶融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性を評価した結果を表 3 に示す。

本触媒は、触媒活性に若干劣り、これを使用して得られた PET の TS および HS はいずれも大きく、熱安定性が乏しく耐水性にも劣るフィルムしか得ることができない。

上記した実施例および比較例から明らかなように、本発明のポリエステル重合触媒は触媒活性に優れ、かつ該触媒を用いて製造したポリエステルからなるフィルムは、フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したものの品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ない。一方、本発明のリン化合物を

併用しない場合は、触媒活性に劣り、長時間重合を行っても十分な重合度を有するポリエステルを得ることができない。

(参考例 1)

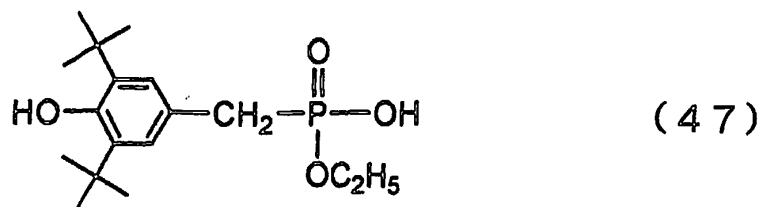
NMPA のエチレングリコール溶液を加えないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い BHET 混合物を得た。この BHET 混合物に対して、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 10g/l となるようにエチレングリコールに 150℃ で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて各種物性の測定ならびに試験を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

(実施例 5)

(リン化合物の合成例)

下記式 (47) で表されるリン化合物 (リン化合物 A) の合成



Sodium(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (リン化合物 C) の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液 6.5g (84mmol) とメタノール 6.1ml の混合溶液中に diethyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate (Irganox1222 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)) 5g (14mmol) のメタノール溶液 6.1ml を加え、窒素雰囲気下 24 時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸 7.33g (70mmol) を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥して Sodium(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を 3.4g (69%) 得た。

形状：白色粉体

融点：294-302°C (分解)

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 1.078(3H, t, J=7Hz), 1.354(18H, s), 2.711(2H, d), 3.724(2H, m, J=7Hz), 6.626(1H, s), 6.9665(2H, s)

元素分析 (カッコ内は理論値): Na 6.36%(6.56%), P 9.18%(8.84%)

0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid (リン化合物 A) の合成

室温で攪拌下でリン化合物 C の 1g (2.8mmol) の水溶液 20ml に濃塩酸 1.5g を加えて 1 時間攪拌した。反応混合物に水 150ml を加え、析出した結晶をろ取、水洗、乾燥して 0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid を 826mg (88%) 得た。

形状：板状結晶

融点：126-127°C

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.207(3H, t, J=7Hz), 1.436(18H, s), 3.013(2H, d), 3.888(2H, m, J=7Hz), 7.088(2H, s), 7.679-8.275(1H, br)

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25Mpa の加圧下 245°C にて水

を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムトリシアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 加え、上述のリン化合物 A の 10g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン化合物 A として 0.04mol% 添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg⁻¹ に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 4 に示す。また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg⁻¹ のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 4 および表 5 に示す。

上記溶融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 6 に示す。

(実施例 6)

実施例 5 と同様にして作成した BHET 混合物に対して、アルミニウムトリシアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 加え、上述のリン化合物 A の 10g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン化合物 A として 0.03mol% 添加し、さらに酢酸マグネシウム四水和物の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として 0.01mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg⁻¹ に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 4 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレート（PET）を常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 4 および表 5 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 6 に示す。

（比較例 3）

リン化合物 A を加えないこと以外は、実施例 5 と同様の操作を行い PET を重合しようとした。200 分間以上重合を行ったが、IV が 0.65dlg^{-1} まで到達しなかった。

（参考例 2）

実施例 5 と同様にして作成した BHET 混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275°C 、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間（AP）を表 1 に示す。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide（ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%）を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 $10\text{g}/1$ となるようにエチレングリコールに 150°C で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレート（PET）を常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 4 および表 5 に示す。

（評価結果）

表 4～6 の結果から、本発明の触媒は、固有粘度が実用的な値である 0.65dlg^{-1} になるまでの重縮合時間が短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかも TS が低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れ、フィルムの熱安定性、耐

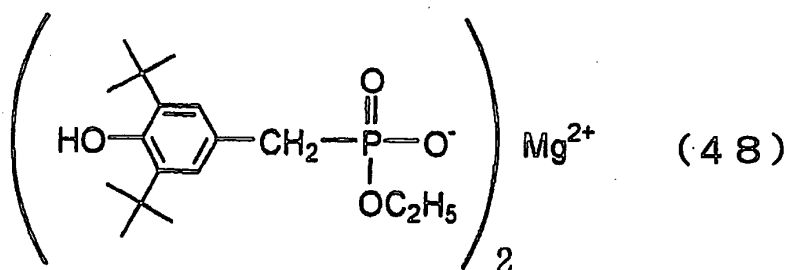
熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したものも品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ないことがわかる。

一方、本発明のリン化合物を使用しない場合には重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように異物発生等の問題を避けることはできない。

(実施例 7)

(リン化合物の合成例)

下記式 (48) で表されるリン化合物のマグネシウム塩 (リン化合物 B) の合成



1. Magnesium bis(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (リン化合物 B) の合成

室温で攪拌下の Sodium(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (上述のリン化合物 C) 500mg (1.4mmol) の水溶液 4ml に硝酸マグネシウム 6 水和物 192mg (0.75mmol) の水溶液 1ml を滴下した。1 時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥して Magnesium bis(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を 359mg (74%) 得た。
形状：白色粉体
融点：>300℃

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 1.0820(6H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.3558(36H, s), 2.8338(4H, d), 3.8102(4H, m, $J=7\text{Hz}$), 6.6328(2H, s), 6.9917(4H, s)

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25Mpa の加圧下 245℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 加え、上述のリン化合物 B を酸成分に対して 0.02mol% 添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 7 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 7 および表 8 に示す。

上記溶融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 9 に示す。

(比較例 4)

リン化合物 B を加えないこと以外は、実施例 7 と同様の操作を行い PET を重合しようとした。120 分間以上重合を行ったが、IV が 0.65dlg^{-1} まで到達しなかった。

(参考例 3)

実施例 7 と同様の方法によって作成した BHET 混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチ

モン原子として 0.05mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 7 に示す。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 10 g/l となるようにエチレングリコールに 150℃で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 7 および表 8 に示す。

(評価結果)

表 7～9 の結果から、本発明の触媒は、固有粘度が実用的な値である 0.65dl g^{-1} になるまでの重縮合時間が短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかも TS が低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れ、フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したものも品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ないことがわかる。

一方、本発明のリン化合物を使用しない場合には重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように異物発生等の問題を避けることはできない。

(実施例 8)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法により作成したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、触媒として、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5 g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.014mol%加え、次いで上述のリン化合物 C をポリエステル中の酸成分に

対して 0.01mol%加えて、常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHg とし、さらに同温同圧で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの IV は 0.53 であった。

(実施例 9)

(リン化合物の合成例)

Strontium bis(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (リン化合物 D) の合成

室温で攪拌下の Sodium(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (上述のリン化合物 C) 1g (2.85mmol) の水溶液 7.5ml に硝酸ストロンチウム 317mg (1.5mmol) の水溶液 1ml を滴下した。1 時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥して Strontium bis(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を 513mg (48%) 得た。
形状：白色粉体

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 1.72(6H, t, J=7Hz), 1.36(36H, s), 2.81(4H, d), 3.78(4H, m, J=7Hz), 6.63 (2H, s), 6.94(4H, s)

(ポリエステル重合例)

リン化合物 C のかわりに、上述のリン化合物 D をポリエステル中の酸成分に対して 0.02mol%加えたこと以外は実施例 8 と同様の操作を行った。得られたポリマーの IV は 0.57 であった。

(実施例 10)

(リン化合物の合成例)

Barium bis(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (リン化合物 E) の合成

室温で攪拌下の Sodium(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (上述のリン化合物 C) 1g (2.85mmol) の水溶液 7.5ml に硝酸バリウム 392mg (1.5mmol) の

水溶液 5ml を滴下した。1 時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥して Barium bis(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を 508mg (45%) 得た。

形状：白色粉体

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.88-1.09(6H, br), 1.31(36H, s), 2.69-3.05(4H, br), 3.54-3.89(4H, br), 6.55(2H, s), 6.87-7.09(4H, br)

(ポリエステル重合例)

リン化合物 C のかわりに、上述のリン化合物 E をポリエステル中の酸成分に対して 0.02mol% 加えたこと以外は実施例 8 と同様の操作を行った。得られたポリマーの IV は 0.55 であった。

(比較例 5)

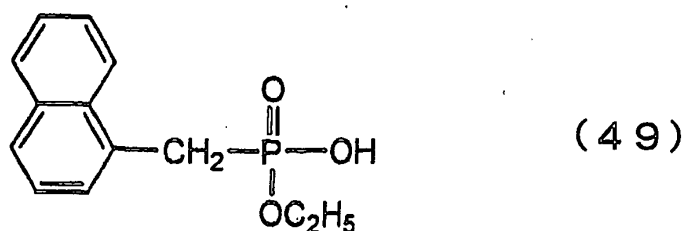
リン化合物 C を使用しなかったこと以外は実施例 8 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの IV は 0.33 であった。

上記の実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物単独で触媒として用いた場合は重合活性に劣るが、これに本発明のリン化合物を併用することで大幅に重合活性が向上することがわかる。

(実施例 11)

(リン化合物の合成例)

下記式 (49) で表されるリン化合物 (リン化合物 F) の合成



1. Sodium [0-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate] (リン化合物 G) の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液 6.5g (84mmol) とメタノール 6.1ml の混合溶

液中に O-Ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate (上述の NMPA) 5g (18mmol) のメタノール溶液 6.1ml を加え、窒素雰囲気下 24 時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸 6.59g (63mmol) を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去した。残渣を熱 n-ヘプタンで洗浄後、イソプロパノールで再結晶し、乾燥して Sodium[O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate] を 3.8g (78%) 得た。

形状：針状結晶

融点：277-281℃ (分解)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.961(3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.223(2H, d), 3.589(2H, m), 7.365-7.468(4H, m, $J=7\text{Hz}$), 7.651-8.314(3H, m)

O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonic acid (リン化合物 F) の合成

室温で攪拌下の Sodium[O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate] (上述のリン化合物 G) 1g (3.7mmol) の水溶液 10ml に濃塩酸 1.9g を加えて 1 時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、トルエン相を水洗後、トルエンを減圧留去して O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonic acid を 497mg (54%) 得た。

形状：無色油状液体

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.085(3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.450(2H, d), 3.719(2H, m, 7Hz), 7.369-7.532(4H, m), 7.727-8.043(3H, m), 10.939(1H, s)

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リッターステンレス製オートクレープに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25MPa の加圧下 245℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、

アルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol%加え、上述のリン化合物 F の 10g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン化合物 F として 0.03mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 10 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 10 および表 11 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 12 に示す。
(実施例 12)

実施例 11 と同様にして作成した BHET 混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol%加え、上述のリン化合物 F の 10g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン化合物 F として 0.03mol%添加し、さらに酢酸マグネシウム四水和物の 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として 0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 10 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 10 および表 11 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 1・2 に示す。

(比較例 6)

リン化合物 F を加えないこと以外は、実施例 1 1 と同様の操作を行い PET を重合しようとした。200 分間以上重合を行ったが、IV が 0.65dlg^{-1} まで到達しなかった。

(参考例 4)

実施例 1 1 と同様にして作成した BHET 混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 0 に示す。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 10 g/l となるようにエチレングリコールに 150℃で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 1 0 および表 1 1 に示す。

(評価結果)

表 1 0 ~ 1 2 の結果から、本発明の触媒は、固有粘度が実用的な値である 0.65dlg^{-1} になるまでの重縮合時間が短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかも TS が低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れ、フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したものも品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ない

ことがわかる。

一方、本発明のリン化合物を使用しない場合には重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように異物発生等の問題を避けることはできない。

(実施例 13)

(ポリエステル重合例)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法により作成したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、触媒として、アルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.014mol%加え、次いで上述のリン化合物 G をポリエステル中の酸成分に対して 0.01mol%加えて、常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHg としてさらに同温同圧で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの IV は 0.54 であった。

(比較例 7)

上述のリン化合物 G を使用しなかったこと以外は実施例 1 と全く同様にしてポリエステルの重合を行った。得られたポリマーの IV は 0.33 であった。

上記の実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物単独で触媒として用いた場合は重合活性に劣るが、これに本発明のリン化合物を併用することで大幅に重合活性が向上することがわかる。

(実施例 14)

(リン化合物のアルミニウム塩の合成例)

0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate のアルミニウム塩 (アルミ塩 A) の合成

室温で攪拌下の Sodium(0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (上述のリン化合物 C) 1g (2.8mmol) の水溶液 7.5ml に硝酸アルミニウム 9 水和物 364mg (0.97mmol) の水溶液 5ml を滴下した。3 時間攪拌後、析出物をろ取、水

洗、乾燥して 0-ethyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate
のアルミニウム塩を 860mg 得た。

形状：白色粉体

融点：183-192℃

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25Mpa の加圧下 245℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、上述のアルミ塩 A をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.02mol% 添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 13 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 13 および表 14 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 15 に示す。

(比較例 8)

実施例 14 と同様の方法によって作成した BHET 混合物に対して、触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してアルミニウム原子として 0.02mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに

275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。200 分間以上重合を行ったが、IV が 0.65dlg⁻¹ まで到達しなかった。

(参考例 5)

実施例 1 4 と同様の方法によって作成した BHET 混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg⁻¹ に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 3 に示す。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 10 g/l となるようにエチレングリコールに 150℃で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg⁻¹ のポリエチレンテレフタレートを実法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 1 4 および表 1 5 に示す。

(評価結果)

表 1 3 ~ 1 5 の結果から、本発明のアルミニウム化合物触媒を使用した場合は、固有粘度が実用的な値である 0.65dlg⁻¹ になるまでの重縮合時間が短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかも TS が低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れ、フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したものも品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ないことがわかる。

一方、公知のアルミニウム化合物触媒を使用した場合は重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように異物発生等の問題を避けることはできない。

(実施例 1 5)

(リン化合物のアルミニウム塩の合成例)

O-Ethyl(1-naphtyl)methylphosphonate のアルミニウム塩 (アルミ塩 B) の合成

室温で攪拌下の Sodium[O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate] (上述のリン化合物 G) 500mg (1.8mmol) の水溶液 10ml に硝酸アルミニウム 9水和物 236mg (0.63mmol) の水溶液 5ml を滴下した。1 時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥して Sodium[O-ethyl (1-naphtyl)methylphosphonate] のアルミニウム塩を 420mg 得た。

形状：白色粉体

融点： $>300^{\circ}\text{C}$

(ポリエステル重合例)

攪拌機付きの熱媒循環式 2 リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25Mpa の加圧下 245°C にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、上述のアルミ塩 B をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275°C 、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 16 に示す。

また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 16 および表 17 に示す。

上記熔融重合で得られた PET レジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表 18 に示す。

(比較例 9)

実施例 15 と同様の方法によって作成した BHET 混合物に対して、触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。200 分間以上重合を行ったが、IV が 0.65dlg^{-1} まで到達しなかった。

(参考例 6)

実施例 15 と同様の方法によって作成した BHET 混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート (PET) の IV が 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 16 に示す。三酸化アンチモンとしては、市販の Antimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度 99.999%) を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約 10g/l となるようにエチレングリコールに 150℃ で約 1 時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 16 および表 17 に示す。

(評価結果)

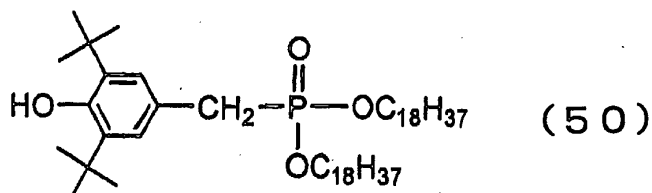
表 16 ~ 18 の結果から、本発明のアルミニウム化合物触媒を使用した場合は、固有粘度が実用的な値である 0.65dlg^{-1} になるまでの重縮合時間が十分短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかも TS が低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れ、フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用した

ものも品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ないことがわかる。

一方、公知のアルミニウム化合物触媒を使用した場合は重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように異物発生等の問題を避けることはできない。

(実施例 16)

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法により作成したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、触媒として、アルミニウムアセチルアセトネートの 10g/l エチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.03mol% 加え、次いで下記式 (50) で表される化合物をポリエステル中の酸成分に対して 0.05mol% 加えて、常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHg としてさらに同温同圧で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの IV は 0.55 であった。



(比較例 10)

上記式 (50) で表される化合物を使用しなかったこと以外は実施例 16 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの IV は 0.37 であった。

上記の実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物単独で触媒として用いた場合は重合活性に劣るが、これに本発明のリン化合物を併用することで大幅に重合活性が向上することがわかる。

(実施例 17)

攪拌機付きの 2 リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25Mpa の加圧下 245℃ にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET 混合物という) を得た。この BHET 混合物に対して、重合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% と、上述の式 (38) で表されるリン化合物を酸成分に対して 0.02mol% と、酢酸リチウム二水和物 50g/l のエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として 0.01mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間は 61 分であった。

(実施例 18)

式 (38) で表されるリン化合物のかわりに、上述の式 (39) で表されるリン化合物を酸成分に対して 0.02mol% 添加したこと以外は実施例 17 と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間は 59 分であった。

(実施例 19)

式 (38) で表されるリン化合物のかわりに、上述の式 (40) で表されるリン化合物を酸成分に対して 0.02mol% 添加したこと以外は実施例 17 と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間は 62 分であった。

(実施例 20)

式 (38) で表されるリン化合物のかわりに、上述の式 (41) で表されるリン化合物を酸成分に対して 0.02mol% 添加したこと以外は実施例 1

7と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間は81分であった。

(実施例21)

式(38)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(42)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例17と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間は75分であった。

(実施例22)

式(38)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(43)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例17と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間は78分であった。

(比較例11)

重合触媒として、アルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液だけを加えたこと以外は、実施例17と同様の操作を行った。アルミニウムアセチルアセトネートはポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%加えた。180分間以上重合を行ったが、ポリエチレンテレフタレートのIVは 0.65dlg^{-1} に到達しなかった。

(参考例7)

重合触媒として、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液だけを加えたこと以外は、実施例17と同様の操作を行った。三酸化アンチモンは酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%加えた。三酸化アンチモンとしては、市販のAntimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度99.999%)を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約10g/lとなるようにエチレングリコールに150℃で約1時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。ポリエチレンテレフタレートのIVが 0.65dlg^{-1} に到達するまでに要した重合時間は55分であった。

上記の実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物単独

で触媒として用いた場合は重合活性に劣るが、これに本発明のリン化合物を併用することで大幅に重合活性が向上し、アンチモン触媒に匹敵する重合活性を持つようになることがわかる。

(実施例 23)

(ポリエステル糸の紡糸例)

前記の実施例 5 と同じポリエステルの重合を、紡糸評価の為に必要な量のレジンが得られるまで繰り返し、得られた PET レジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、孔径 0.14 mm Φ のオリフィスを 108 個有する紡糸口金から 290℃ で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、1720 m/分 で引き取った。引き続き、予熱ローラー 80℃、セット温度 150℃ で 2.127 倍に延伸して 47 デシテックス、108 フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。紡糸および延伸での操作性は非常に良好であり、得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

(実施例 24)

(ポリエステル糸の紡糸例)

前記の実施例 7 と同じポリエステルの重合を、紡糸評価の為に必要な量のレジンが得られるまで繰り返し、得られた PET レジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、孔径 0.14 mm Φ のオリフィスを 108 個有する紡糸口金から 290℃ で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、1720 m/分 で引き取った。引き続き、予熱ローラー 80℃、セット温度 150℃ で 2.127 倍に延伸して 47 デシテックス、108 フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。紡糸および延伸での操作性は非常に良好であり、得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

(実施例 25)

(ポリエステル糸の紡糸例)

前記の実施例 14 と同じポリエステルの重合を、紡糸評価の為に必要な量のレジンが得られるまで繰り返し、得られた PET レジンチップを乾燥後、

熔融押出機に供給し、孔径0.14mmΦのオリフィスを108個有する紡糸口金から290℃で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、1720m/分で引き取った。引き続き、予熱ローラー80℃、セット温度150℃で2.127倍に延伸して47デシテックス、108フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。紡糸および延伸での操業性は非常に良好であり、得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

(比較例12)

前記の参考例2と同じポリエステルの重合を、紡糸評価の為に必要な量のレジンが得られるまで繰り返して行った。得られたポリエステルを実施例23と同様に熔融紡糸した際の糸切れおよび延伸時の糸切れ率は各実施例のものに比べて劣るものであった。

(実施例26)

(中空成形体の成形例)

実施例5に記載の重合で得られたPETレジンチップを160℃でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約160～170℃で乾燥後205℃で固相重合し、IVが0.82dl/gのPETを得た。

次いで、上記の(19)および(20)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した成形板および延伸中空成形体のヘイズを測定したが、問題なかった。

本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性に優れていた。

(実施例27)

(中空成形体の成形例)

実施例7に記載の重合で得られたPETレジンチップを160℃でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約160～170℃で乾燥後205℃で固相重合し、IVが0.82dl/gのPETを得た。

ETを得た。

次いで、上記の(19)および(20)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した成形板および延伸中空成形体のヘイズを測定したが問題なかった。

本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性に優れていた。

(実施例28)

(中空成形体の成形例)

実施例14に記載の重合で得られたPETレジンチップを160℃でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約160～170℃で乾燥後205℃で固相重合し、IVが0.82dl/gのPETを得た。

次いで、上記の(19)および(20)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した成形板および延伸中空成形体を測定したが問題なかった。

本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性に優れていた。

(実施例29)

(シートの成形例)

実施例26で得られた固相重合したポリエステルを用いて(22)の評価を行ったが、目視による着色程度はヴァージンレジンのみからの未延伸シートの着色度と変わらず、何ら問題なかった。

(比較例13)

参考例2に記載の方法に従って重合したPETレジンチップを用いて、実施例26と同様の操作を行って、IVが0.82dl/gのPETを得た。次いで、上記の(19)および(20)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。得られた成形板と延伸中空成形体は透明性は悪か

った。

(比較例 14)

触媒として、テトラブチルチタネートを、添加量がポリマー中の酸成分に対してチタン原子として 0.0015 mol % となるように使用した以外は参考例 2 と同様の重合を行い PET レジンチップを得て、さらに実施例 26 と同様の操作を行い IV が 0.82 dl/g の PET を得た。

次いで、上記の (19) および (20) 記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。目視による着色程度は非常に黄色で商品価値のないものであった。

(実施例 30)

(フィルムの製膜例)

実施例 5 で得られた PET レジンチップを 135℃ で 10 時間真空乾燥した。前記 PET レジンチップと平均粒子径 1.0 μm、粒子径のばらつき度が 20%、面積形状係数が 80% のシリカ粒子を PET に対し 0.2 重量% となるように二軸押し出し機に定量供給し、280℃ でシート状に熔融押し出しして、表面温度 20℃ に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ 1400 μm のキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで 100℃ に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に 3.5 倍延伸して一軸配向 PET フィルムを得た。引き続いて、テンターで、120℃ で幅方向に 4.0 倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260℃、0.5 秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに 200℃ で 23 秒間 3% の弛緩処理をし、厚さ 100 μm の二軸配向 PET フィルムを得た。得られたフィルムは、ヘイズ、熱安定性、走行性、耐磨耗性にすぐれたものであった。

(実施例 31)

実施例 7 で得られた PET レジンチップを用いて、実施例 30 と同様に二軸配向 PET フィルムを得た。得られたフィルムは、ヘイズ、熱安定性、走行性、耐磨耗性にすぐれたものであった。

(実施例 32)

実施例 14 で得られた PET レジンチップを用いて、実施例 30 と同様に
して二軸延伸 PET フィルムを得た。得られたフィルムは、ヘイズ、熱安
定性、走行性、耐磨耗性にすぐれたものであった。

[産業上の利用分野]

本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこ
れを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法が
提供される。本発明のポリエステルは、例えば、衣料用繊維、カーテン、
カーペット、ふとんわた等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤ
コード、ロープ等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、短
繊維不織布、長繊維不織布等の繊維、包装用フィルム、工業用フィルム、
光学用フィルム、磁気テープ用フィルム、写真用フィルム、缶ラミネート
用フィルム、コンテナ用フィルム、熱収縮フィルム、ガスバリアフィル
ム、白色フィルム、易カットフィルム等のフィルム、非耐熱延伸ボトル、
耐熱延伸ボトル、ダイレクトブローボトル、ガスバリアボトル、耐圧ボト
ル、耐熱圧ボトル等の中空成形体、A-PET や C-PET 等のシート、
ガラス繊維強化ポリエステル、エラストマー等に代表されるエンジニアリ
ングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が
可能である。

表 1

	樹脂		重合 時間 (分)	樹脂 (eq/tan)	DSC		
	成分	添加量 (mol%)			T _m	T _{c1}	T _{c2}
実施例 1	アルミニウムアセチルアセトネート NMPA	0.015 0.03	113	2	256.5	168.5	181.7
実施例 2	アルミニウムアセチルアセトネート NMPA	0.015 0.03	85	2.3	256.2	166.9	187.6
実施例 3	酢酸マグネシウム四水和物 アルミニウムアセチルアセトネート NMPA	0.01 0.015 0.02	114	2.5	256.3	142.1	182.7
実施例 4	酢酸リチウム二水和物 アルミニウムアセチルアセトネート BPADE	0.015 0.03 0.01	135	5.8	256.2	157.3	183.9
比較例 1	酢酸マグネシウム四水和物 アルミニウムアセチルアセトネート	0.015	180以上	—	—	—	—
比較例 2	アルミニウムアセチルアセトネート 酢酸コバルト(II)四水和物	0.015 0.005	147	23	255.7	157.1	179.1
参考例 1	三酸化アンチモン	0.05	86	6.8	256.7	127	212.5

表 2

	樹脂成分	添加量 (mol%)	色相				TS	TDS	HS
			L 値	a 値	b 値				
実施例 1	アルミニウムアセチルアセトネート	0.015							
	NMPA	0.03	65.8	-1.98	3.65		0.18	0.02	0.04
実施例 2	アルミニウムアセチルアセトネート	0.015							
	NMPA	0.03							
	酢酸マグネシウム四水和物	0.01	65.4	-1.53	2.69		0.19	0.05	0.05
実施例 3	アルミニウムアセチルアセトネート	0.015							
	NMPA	0.02							
	酢酸リチウム二水和物	0.01	65.3	-2.46	5.99		0.22	0.05	0.07
実施例 4	アルミニウムアセチルアセトネート	0.015							
	BPAD	0.03							
	酢酸マグネシウム四水和物	0.01	64.3	-1.68	3.17		0.22	0.12	0.06
比較例 1	アルミニウムアセチルアセトネート	0.015							
比較例 2	アルミニウムアセチルアセトネート	0.015							
	酢酸コバルト(II)四水和物	0.005	60.5	1.74	-0.93		0.48	0.02	0.11
参考例 1	三酸化アンチモン	0.05	56	-1.31	2.71		0.21	0.01	0.04

表 3

	試料		添加量 (mol%)	フィルム評価結果		
	成分	試料		フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例 1	アルミニウムアセチルアセトネート		0.015			
	NMPA		0.03	◎	○	○
実施例 2	アルミニウムアセチルアセトネート		0.015			
	NMPA		0.03			
	酢酸マグネシウム四水和物		0.01	◎	○	○
実施例 3	アルミニウムアセチルアセトネート		0.015			
	NMPA		0.02			
	酢酸リチウム二水和物		0.01	◎	○	△
実施例 4	アルミニウムアセチルアセトネート		0.015			
	BPAD		0.03	◎	△	○
	酢酸マグネシウム四水和物		0.01			
比較例 1	アルミニウムアセチルアセトネート		0.015	—	—	—
比較例 2	アルミニウムアセチルアセトネート		0.015			
	酢酸コバルト(II)四水和物		0.005	×	○	×
参考例 1	三酸化アンチモン		0.05	—	—	—

表 4

	触媒		重合 時間 (分)	試験前 I V (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DEG (mol%)	DSC		
	成分	添加量 (mol%)					T _m	T _{c1}	T _{c2}
実施例 5	アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン化合物 A	0.015 0.04	103	0.65	2	2	257.5	164.1	185.4
実施例 6	アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン化合物 A 酢酸マグネシウム 4 水和物	0.015 0.03 0.01	111	0.65	2	2.2	256.4	165.2	182.7
比較例 3	アルミニウムトリシアセチルアセトネート	0.015	200以上	—	—	—	—	—	—
参考例 2	三酸化アンチモン	0.05	94	0.65	2	2	257.1	132.7	208.1

表 5

	触媒		色相			試験結果		
	成分	添加量 (mol%)	L 値	a 値	b 値	IS	TOS	HS
実施例 5	アルミニウムトリシアセチルアセトネートリン化合物 A	0.015 0.04	68.3	-1.1	1.9	0.16	0.01 以下	0.04
実施例 6	アルミニウムトリシアセチルアセトネートリン化合物 A 酢酸マグネシウム 4 水和物	0.015 0.03 0.01	66.3	-1.7	2	0.18	0.02	0.05
比較例 3	アルミニウムトリシアセチルアセトネート	0.015	—	—	—	—	—	—
参考例 2	三酸化アンチモン	0.05	58.4	-1.3	2.6	0.23	0.01 以下	0.04

表6

	触媒		フィルム評価結果		
	成分	添加量 (mol%)	フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例5	アルミニウムトリスアセチルアセトネートリン化合物A	0.015 0.04	◎	○	○
実施例6	アルミニウムトリスアセチルアセトネートリン化合物A 酢酸マグネシウム4水和物	0.015 0.03 0.01	◎	○	○
比較例3	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	—	—	—
参考例2	三酸化アンチモン	0.05	—	—	—

表7

	触媒		重合 時間 (分)	試験前IV (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DSC		
	成分	添加量 (mol%)				T _m	T _{c1}	T _{c2}
実施例7	アルミニウムトリセチルアセトネート リン化合物B	0.015 0.02	39	0.65	2	256.5	165.6	185.1
比較例4	アルミニウムトリセチルアセトネート	0.015	120以上	—	—	—	—	—
参考例3	三酸化アンチモン	0.05	49	0.65	2	257	130	208.4

表 8

	触媒		添加量 (mol%)	色相			試験結果	
	成分	L 値		a 値	b 値	TS	TOS	HS
実施例 7	アルミニウムトリシアセチルアセトネート リン化合物 B	66.6	0.015	-2.1	4.5	0.19	0.01以下	0.06
比較例 4	アルミニウムトリシアセチルアセトネート	—	0.015	—	—	—	—	—
参考例 3	三酸化アンチモン	56.8	0.05	-1.5	2.9	0.21	0.01以下	0.05

表9

	触媒		フィルム評価結果		
	成分	添加量 (mol%)	フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例7	アルミニウムトリスアセチルアセトネート リン化合物B	0.015 0.02	◎	○	○
比較例4	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	—	—	—
参考例3	三酸化アンチモン	0.05	—	—	—

表10

	触媒		重合 時間 (分)	試験前IV (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DSC		
	成分	添加量 (mol%)				T _m	T _{c1}	T _{c2}
実施例11	アルミニウムトリスアセチルアセトネート リン化合物F	0.015 0.03	127	0.65	2	257.6	166.3	180.7
実施例12	アルミニウムトリスアセチルアセトネート リン化合物F 酢酸マグネシウム4水和物	0.015 0.03 0.01	111	0.65	2	256.9	165.5	181.4
比較例6	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	200以上	—	—	—	—	—
参考例4	三酸化アンチモン	0.05	94	0.65	2	257.1	132.7	208.1

表 11

	触媒		添加量 (mol%)	色相			試験結果		
	成分	L 値		a 値	b 値	TS	TOS	HS	
実施例 11	アルミニウムトリセチルアセトネート リン化合物F		0.015 0.04						
実施例 12	アルミニウムトリセチルアセトネート リン化合物F		0.015 0.03	65.8	-1.9	2.9	0.14	0.04	
	酢酸マグネシウム4水和物		0.01						
比較例 6	アルミニウムトリセチルアセトネート		0.015	65.9	-1.5	2.2	0.19	0.05	
参考例 4	三酸化アンチモン		0.05	—	—	—	—	—	
			0.05	58.4	-1.3	2.6	0.23	0.01以下	
								0.04	

表12

	触媒		フィルム評価結果		
	成分	添加量 (mol%)	フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例 1 1	アルミニウムトリセチルアセトネートリン化合物F	0.015 0.04	◎	○	○
実施例 1 2	アルミニウムトリセチルアセトネートリン化合物F 酢酸マグネシウム4水和物	0.015 0.03 0.01	◎	○	○
比較例 6	アルミニウムトリセチルアセトネート	0.015	—	—	—
参考例 4	三酸化アンチモン	0.05	—	—	—

表 13

	触媒		重合 時間	試験前 I (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DSC		
	成分	添加量				T _m	T _{c1}	T _{c2}
実施例 14	アルミ塩 A	0.02	98	0.65	1以下	257.1	160.7	185.1
比較例 8	アルミニウムトリシアセチルアセトネート	0.02	200以上	—	—	—	—	—
参考例 5	三酸化アンチモン	0.05	94	0.65	2	257.1	132.7	208.1

表14

	触媒		色相			試験結果		
	成分	添加量 (mol%)	L 値	a 値	b 値	TS	TCS	HS
実施例 14	アルミ塩A	0.02	64.3	-1.4	2.3	0.14	0.01	0.03
参考例 5	三酸化アンチモン	0.05	58.4	-1.3	2.6	0.23	0.01以下	0.04

表 15

	触媒 成分	添加量 (mol%)	フィルム評価結果		
			フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例 14	アルミ塩 A	0.02	◎	○	○

表16

	融媒		重合 時間 (分)	試験前 I V (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DSC		
	成分	添加量 (mol%)				Tm	Tc1	Tc2
実施例15	アルミ塩B	0.015	137	0.65	1以下	256.9	163.6	186.2
比較例9	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	200以上	—	—	—	—	—
参考例6	三酸化アンチモン	0.05	94	0.65	2	257.1	132.7	208.1

表 17

	成分	添加量 (mol%)	色相			試験結果		
			L 値	a 値	b 値	TS	TOS	HS
実施例 15	アルミ塩B	0.015	66.4	-1.5	2.1	0.13	0.03	0.03
参考例 6	三酸化アンチモン	0.05	58.4	-1.3	2.6	0.23	0.01以下	0.04

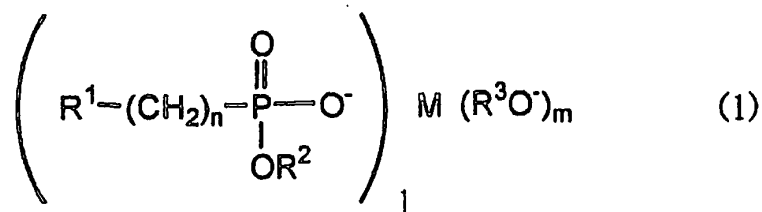
表 18

	成分	触媒	フィルム評価結果			
			添加量 (mol%)	フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例 15	アルミ塩 B		0.015	◎	○	○

請求の範囲

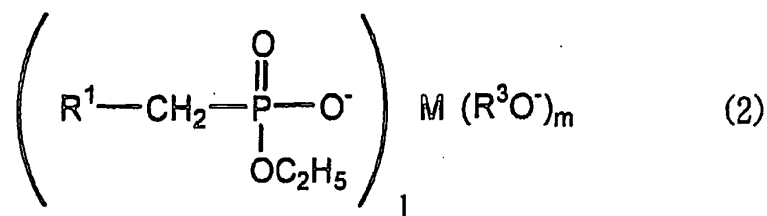
1. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、リンの金属塩化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

2. リンの金属塩化合物が、下記一般式(1)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項1に記載のポリエステル重合触媒。



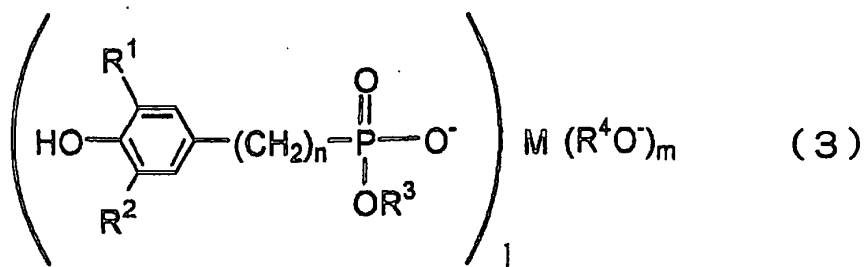
(一般式(1)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

3. 前記一般式(1)で表されるリン化合物が下記一般式(2)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項2に記載のポリエステル重合触媒。



(一般式(2)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

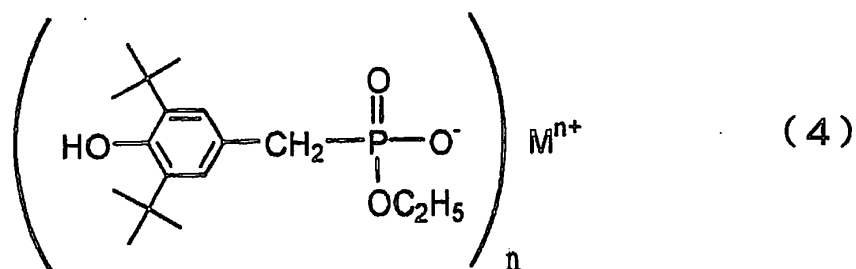
4. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、下記一般式(3)で表される化合物から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。



(一般式(3)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、

水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。l は 1 以上の整数、m は 0 または 1 以上の整数を表し、l+m は 4 以下である。M は (l+m) 価の金属カチオンを表す。n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

5. 前記一般式 (3) で表されるリン化合物が下記一般式 (4) で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項 4 に記載のポリエステル重合触媒。



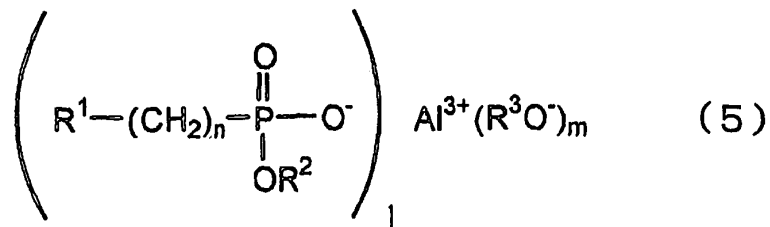
(一般式 (4) 中、Mⁿ⁺ は n 価の金属カチオンを表す。n は 1, 2, 3 または 4 を表す。)

6. リンの金属塩化合物の金属部分が、Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Zn から選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

7. ポリエステル重合触媒であって、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

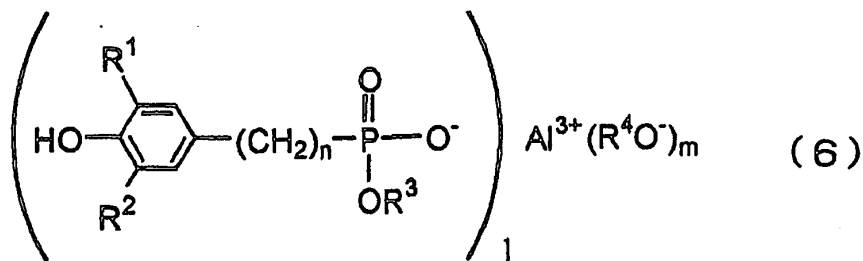
8. リン化合物のアルミニウム塩が、下記一般式 (5) で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項 7 に記載のポリエステル

重合触媒。



(一般式(5)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

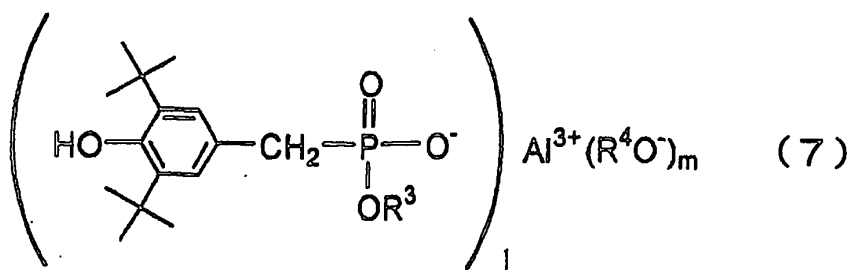
9. ポリエステル重合触媒であって、下記一般式(6)で表される化合物から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。



(一般式(6)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭

化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

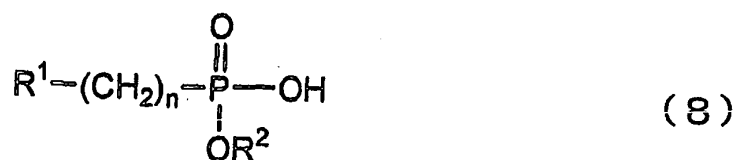
10. 前記一般式(6)で表されるリン化合物が下記一般式(7)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項9に記載のポリエステル重合触媒。



(一般式(7)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

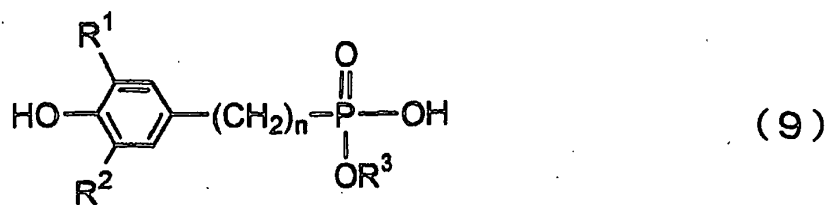
11. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

12. 上記リン化合物が、下記一般式(8)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項11に記載のポリエステル重合触媒。



(一般式(8)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

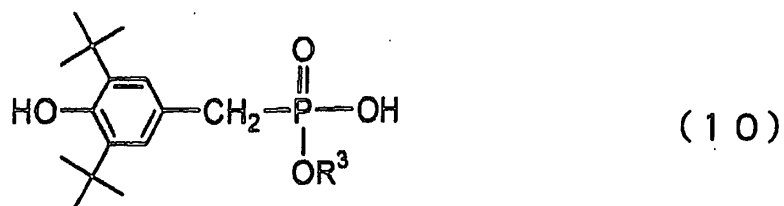
13. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、下記一般式(9)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。



(一般式(9)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭

化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

14. 前記一般式(9)で表されるリン化合物が下記一般式(10)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項23に記載のポリエステル重合触媒。



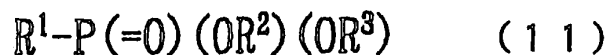
(一般式(10)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

15. 前記リン化合物がホスホン酸系化合物の構造を有することを特徴とする請求項1、6、7又は11のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

16. 前記リン化合物が芳香環構造を有することを特徴とする請求項1、2、3、6、7、8、11、12又は15に記載のポリエステル重合触媒。

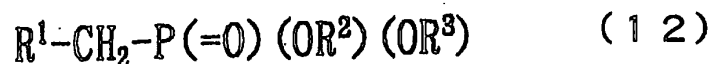
17. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、下記一般式(11)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種を含む

ことを特徴とするポリエステル重合触媒。



(一般式(11)中、 R^1 は炭素数1～50の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表し、 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

18. 前記一般式(11)で表されるリン化合物が、下記一般式(12)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項17に記載のポリエステル重合触媒。

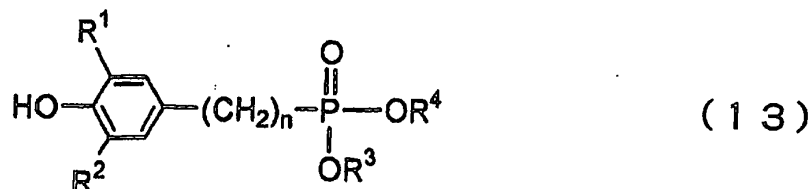


(一般式(12)中、 R^1 は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～49の炭化水素基を表し、 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水

素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

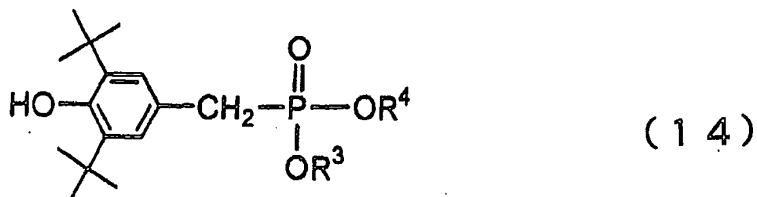
19. R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含むことを特徴とする請求項17または18のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

20. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、下記一般式(13)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。



(一般式(13)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

21. 前記一般式(13)で表されるリン化合物が下記一般式(14)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項20に記載のポリエステル重合触媒。



(一般式(14)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

22. ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

23. アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属及び／または金属化合物を共存することを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

24. 請求項1～23のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

25. ポリエステルを製造する際に、請求項1～23のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

26. ポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して 50ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 25 に記載のポリエステルの製造方法。

27. ポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して 20ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 25 に記載のポリエステルの製造方法。

28. 前記ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、シクロヘキサジメタノール共重合ポリエチレンテレフタレートのいずれかである請求項 24 に記載のポリエステル。

29. 請求項 24 に記載のポリエステルからなる繊維。

30. 請求項 24 に記載のポリエステルからなるフィルム。

31. 請求項 24 に記載のポリエステルからなる中空成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G63/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08G63/00-91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-193127, A (DAISO CO., LTD.), 30 July, 1996 (30.07.96), page 2, left column, lines 2 to 11 (Family: none)	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 May, 2001 (21.05.01)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/01331

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G63/82

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G63/00-91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-193127, A (ダイソー株式会社)、 30. 7月. 1996 (30. 07. 96)、第2頁左欄第2行- 第11行 (ファミリーなし)	1-31

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川・聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)